

Pengembangan Model Persamaan Matematika Presipitasi CaCO_3 pada Sistem Sirkulasi Fluida Dinamik

Tri Sutanti Budikania¹, Aryagoeng C D², dan Nelson Saksono²

¹Akademi Kimia Analisis Bogor

²Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok
E-mail: trisutantibudikania@yahoo.co.id

Abstrak

Air sadah banyak mengandung ion Ca^{2+} dan ion CO_3^{2-} yang dapat berpresipitasi membentuk CaCO_3 . Magnetisasi air sadah dapat mengurangi kandungan ion Ca^{2+} dan ion CO_3^{2-} dengan mempercepat proses presipitasinya. Kecepatan alir, kuat medan, dan konsentrasi awal Ca^{2+} merupakan variabel proses yang berpengaruh terhadap presipitasi CaCO_3 pada magnetisasi air sadah sistem sirkulasi fluida dinamik. Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan suatu model persamaan matematik yang dapat menghitung jumlah presipitasi CaCO_3 yang terjadi pada proses magnetisasi air sadah sebagai fungsi variabel proses. Data kinetik percobaan presipitasi CaCO_3 yang sudah dilakukan pada penelitian sebelumnya menjadi dasar dan pembandingan dalam pengembangan model tersebut. Model persamaan matematika yang didapat berhasil mensimulasi dengan baik pengaruh variabel proses terhadap presipitasi CaCO_3 dimana data hasil perhitungan mendekati data hasil percobaan.

Abstract

Hard water contains large amount of Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions which precipitate to form CaCO_3 . Hard water magnetization reduces the Ca^{2+} and CO_3^{2-} ions in water by accelerating the precipitation. flow rate, magnetic strength, and Ca^{2+} initial concentration are variables on influent CaCO_3 precipitation in hard water magnetization and dynamic fluid circulation system. The aim of the research is to find out the mathematical equation model as function of process variable which is able to calculate the amount of CaCO_3 formed during hard water magnetization process. Kinetic data of CaCO_3 precipitation obtained in previous research has been basic and validation for developing the current model. The mathematical equation model has succeeded in calculating the amount of CaCO_3 precipitation as function of process variables in which the simulated data obtained from the calculation were closed enough to the experiment data.

Key words: Calcium carbonate, precipitation, modeling

Pendahuluan

Air sadah mengandung banyak ion terlarut seperti ion Ca^{2+} dan CO_3^{2-} yang dapat berpresipitasi membentuk kerak CaCO_3 . Air sadah juga dapat menurunkan efektivitas dalam proses pencucian yang menggunakan sabun/detergen, sehingga kebutuhan sabun/detergen menjadi lebih tinggi (Fathi et al., 2006).

Dalam dunia industri, pembentukan kerak CaCO_3 menjadi masalah pada peralatan industri karena menyebabkan kerugian. Pembentukan kerak pada sistem perpipaan dapat menghambat laju aliran pada pipa karena aliran tertahan oleh kerak yang terbentuk, sehingga kerja pompa menjadi

lebih berat. Selain itu pembentukan kerak juga dapat menghalangi proses transfer panas pada *heat exchanger* (Kney et al., 2006).

Pengolahan air secara kimiawi, banyak digunakan untuk menghilangkan kesadahan air. Penambahan inhibitor anti kerak digunakan untuk menghambat pembentukan kerak pada air sadah. Pada metode ini, sifat kimia air akan berubah, sehingga dapat membahayakan jika digunakan dalam industri makanan dan farmasi. Metode lain yang digunakan adalah pengolahan air secara fisik. (Saksono, 2006)

Anti-scale Magnetic Water Treatment (MWT) merupakan suatu metode yang dapat

mengurangi tingkat kesadahan air tanpa mengubah sifat kimia dari air dan relatif lebih ekonomis. Saat ini MWT masih banyak diteliti guna mendapatkan efektivitas proses yang diinginkan.

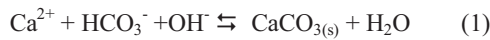
Magnetisasi air sadah banyak dilakukan dengan sistem sirkulasi fluida dinamik, yaitu air sadah dialirkan melalui suatu medan magnet secara berulang-ulang. Proses ini menyebabkan peningkatan CaCO_3 yang terbentuk (Saksono at al., 2007).

Hingga saat ini, penelitian mengenai MWT masih terus dikembangkan. Dalam laporan disertasinya, Saksono (2008) telah melakukan penelitian MWT dengan sistem sirkulasi fluida dinamik. Air sadah sintetik yang digunakan adalah larutan CaCO_3 . Penelitian dilakukan pada berbagai kondisi operasi dimana data yang dihasilkan cukup lengkap dan dapat menjelaskan fenomena yang terjadi.

Pengembangan suatu model persamaan matematika dari data-data yang dihasilkan dari penelitian tersebut akan memberikan kontribusi bagi pengembangan dan aplikasi teknologi MWT selanjutnya. Pengembangan model ini mengacu pada parameter kondisi operasi yang dapat mempengaruhi proses presipitasi CaCO_3 , yaitu laju alir, kuat medan magnet dan konsentrasi awal Ca^{2+} .

Tinjauan Teori

Gabrielli (2001) merupakan orang pertama yang berhasil mengembangkan suatu model matematika presipitasi CaCO_3 untuk sistem sirkulasi fluida dinamik dengan pendekatan makroskopik dan mekanisme global presipitasi CaCO_3 dengan reaksi sebagai berikut :



Persamaan laju reaksi untuk reaksi di atas dapat dinyatakan sebagai :

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = k(B)[\text{Ca}^{2+}][\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-] - k'[\text{CaCO}_3] \quad (2)$$

dimana $k(B)$ adalah konstanta laju reaksi presipitasi (ke arah produk) dan k' merupakan konstanta laju reaksi dissolusi (ke arah reaktan) dari reaksi di atas. Ion kalsium mula-mula ($[\text{Ca}^{2+}]_i$) adalah ion Ca^{2+} sisa di tambah dengan CaCO_3 yang terbentuk.

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3] = [\text{Ca}^{2+}]_i$$

Berdasarkan reaksi, laju pembentukan CaCO_3 setara dengan laju pengurangan ion Ca^{2+} .

$$\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = -\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt}$$

oleh karena itu,

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = -k_1 \times \{B_1[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-][\text{Ca}^{2+}] + k'([\text{Ca}^{2+}]_i - [\text{Ca}^{2+}])\} \quad (3)$$

dimana $k_1 = k(B)[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]$, sehingga :

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = -(k_1 + k')[\text{Ca}^{2+}] + k'[\text{Ca}^{2+}]_i \quad (4)$$

Jika pembentukan *scale* tetap selama waktu T (waktu presipitasi), konsentrasi ion kalsium yang keluar setara dengan :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{k'}{k_1 + k'}[\text{Ca}^{2+}]_i + \frac{k_1}{k_1 + k'}[\text{Ca}^{2+}]_i \exp[-T(k_1 + k')] \quad (5)$$

Jika k_1 dinyatakan membentuk suatu persamaan :

$$k_1 = k_0 B$$

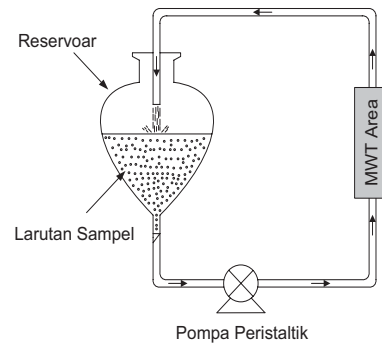
dan B merupakan fungsi dari medan magnet (B^m) dan lama magnetisasi (t^m) : $B = (B^m)(t^m)$. maka :

$$\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_i} = \frac{k'}{k_0 B^m t^m + k'} + \frac{k_0 B^m t^m}{k_0 B^m t^m + k'} \exp[-(k_0 B^m t^m + k')T] \quad (6)$$

Metode Penelitian

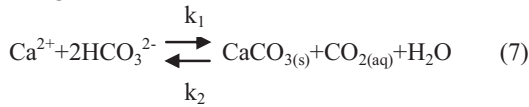
Model persamaan presipitasi CaCO_3 dikembangkan melalui suatu mekanisme reaksi presipitasi CaCO_3 secara global yang dipengaruhi oleh beberapa variabel proses, yaitu : laju alir, kuat medan magnet, panjang magnet, volume larutan, dan konsentrasi awal larutan. Untuk memodelkan persamaan presipitasi CaCO_3 , dilakukan pendekatan regresi sehingga didapat suatu model persamaan sebagai fungsi variabel-variabel proses tersebut.

Skema proses reaksi presipitasi CaCO_3 dengan sistem sirkulasi dilakukan pada suatu sistem sirkulasi tertutup ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar 1. Skema peralatan magnetisasi air sadah dengan sistem sirkulasi fluida dinamik.

Reaksi presipitasi CaCO_3 pada larutan CaCO_3 ditinjau dari sudut pandang makroskopik dapat ditulis mengikuti suatu mekanisme global sebagai berikut :



Sehingga laju presipitasi dapat ditulis sebagai berikut:

$$\left[\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} \right] = r_{\text{CaCO}_3} = k_1 [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^{2-}]^2 - k_2 [\text{CaCO}_3] [\text{CO}_2] \quad (8)$$

Dalam hal ini, k_1 merupakan konstanta laju reaksi presipitasi CaCO_3 . Jumlah total atom Ca dalam larutan CaCO_3 yaitu berupa ion Ca^{2+} dan partikel CaCO_3 , sehingga dapat dirumuskan:

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{CaCO}_3] \quad (9)$$

$[\text{Ca}^{2+}]_i$ merupakan konsentrasi ion Ca^{2+} mula-mula dan $[\text{Ca}^{2+}]$ merupakan konsentrasi ion Ca^{2+} pada waktu tertentu. Sehingga persamaan (8) dapat dirumuskan sebagai berikut :

$$\left[\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} \right] = - \left[\frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} \right] = k_2 ([\text{Ca}^{2+}] - [\text{Ca}^{2+}]_i) [\text{CO}_2] - k_1 [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^{2-}]^2 \quad (10)$$

Jika $K_1 = k_1 [\text{HCO}_3^{2-}]^2$ dan $K_2 = k_2 [\text{CO}_2]$, maka persamaan (10) dapat ditulis

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = -(K_1 + K_2) [\text{Ca}^{2+}] + K_2 [\text{Ca}^{2+}]_i \quad (11)$$

Jika $t = t_m$ yang merupakan waktu sampel terpapar medan magnet (detik), maka fraksi ion Ca^{2+} yang tidak terpresipitasi dapat ditulis sebagai berikut:

Waktu magnetisasi (t_m) adalah lamanya sampel terpapar medan magnet yang merupakan fungsi dari waktu sirkulasi (t_s), luas penampang dalam pipa (A), volume sampel (V), dan panjang magnet (L_m), yang dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$t_m = \frac{A L_m t_s}{V} \quad (12)$$

Satuan yang digunakan adalah t_m dan t_s (detik), A (m^2), L_m (m), V (m^3), dan $[\text{Ca}^{2+}]_i$ (mol/m^3). Jika dianggap K_1 merupakan fungsi dari gaya Lorentz yang dialami partikel yang bergerak dengan kecepatan v melintasi medan magnet dengan kuat medan B maka K_1 dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$K_1 = (k_0 B^m \cdot v^p) \quad (13)$$

Gabrielli (2001) mendapatkan harga p adalah 0,2 pada magnetisasi sistem fluida dinamik sirkulasi dan harga $k_0 B^m$ berkisar antara 0.01 hingga 0.03. Harga $k_0 B^m$ dapat dituliskan merupakan fungsi kuat medan seperti yang ditunjukkan pada persamaan (14) berikut:

$$k_0 B^m = -0,0021 B^2 + 0.0102 B + 0.0153 \quad (14)$$

dengan B : kuat medan dalam satuan Tesla (T) untuk B = 0 ditetapkan $k_0 B^m = 0.0225$.

Nilai K_2 merupakan fungsi konsentrasi CO_2 terlarut. Kelarutan CO_2 dalam air sangat rendah (1.2×10^{-5} M pada tekanan atmosferik) sehingga proses sirkulasi pada larutan akan menyebabkan lepasnya CO_2 ke fasa gas disertai naiknya pH larutan

Hal ini menyebabkan reaksi pembentukan CaCO_3 semakin besar dan jumlah ion Ca^{2+} di larutan semakin berkurang sehingga fraksi ion Ca^{2+} dalam larutan ($[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_i$) akan menurun dengan bertambahnya waktu sirkulasi (t_s). Bertambahnya kecepatan aliran akan mempercepat lepasnya CO_2 terlarut ke fasa gas. Untuk itu harga K_2 dimodelkan sebagai fungsi dari waktu sirkulasi (t_s), kecepatan alir (v), konsentrasi awal Ca^{2+} (Ca_i), dan kuat medan (B) dengan model persamaan sebagai berikut :

$$K_2 f(t_s, v, \text{Ca}_i, B) = a \ln t_s + b \quad (15)$$

Dari persamaan yang didapat, diperoleh kurva regresi $\ln(K_2)$ terhadap waktu sirkulasi (t_s) sebagai fungsi v , B, dan Ca_i beserta nilai koefisien korelasinya (R^2), sehingga diperoleh nilai a dan b dari hasil regresi. Nilai a dan b hasil regresi pada berbagai variabel proses selanjutnya diregresi kembali untuk setiap variabel proses yang akan membentuk persamaan a dan b sebagai fungsi variabel proses.

Nilai hasil simulasi $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_i$ dibandingkan dengan nilai $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_i$ dari hasil percobaan dengan cara diplot dalam satu kurva.

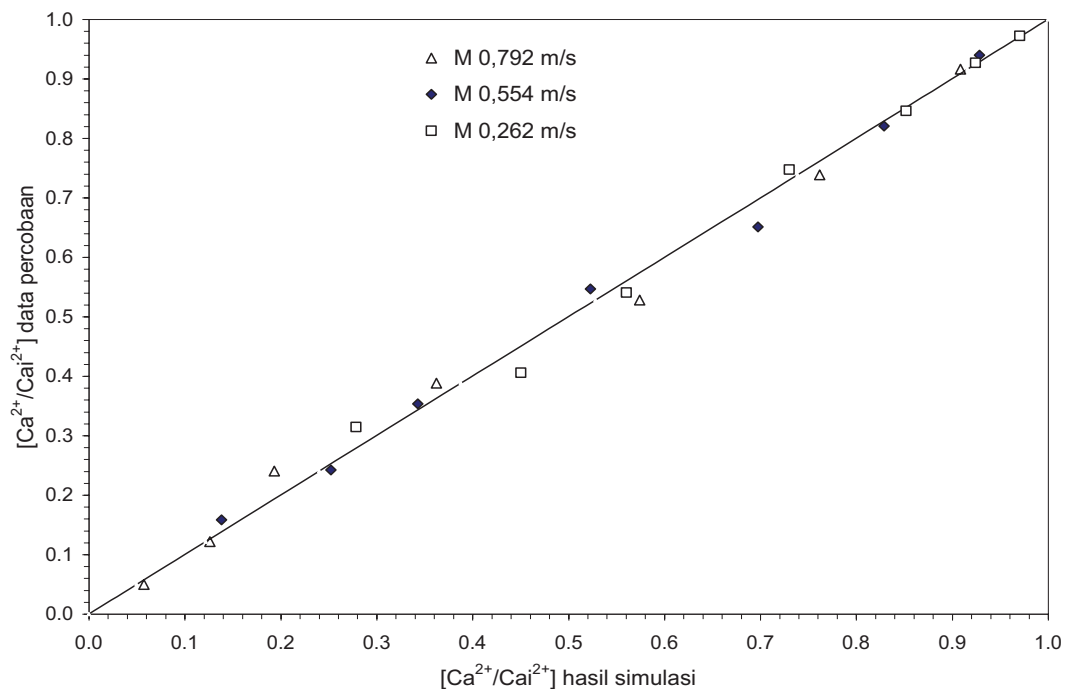
Besarnya persen deviasi rata-rata ($\%D_{av}$) dapat ditentukan dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\%D_{av} = \left| \frac{\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_i} \text{ percobaan} - \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_i} \text{ simulasi}}{\frac{[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{Ca}^{2+}]_i} \text{ percobaan}} \right| \times 100\%$$

Persen penyimpangan rata-rata diperoleh dari setiap nilai $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]_i$ dan nilainya dirata-ratakan untuk setiap variabel proses pada setiap parameternya.

Tabel 1. Nilai a dan b sebagai fungsi persamaan berbagai variabel proses untuk sampel termagnetisasi

Variabel proses dan rentang data	Sampel termagnetisasi	
	a =	b =
Kecepatan alir (v) (0,262 - 0,793 m/s)	$-1,4561v^2 + 1,2396v - 1,3116$	$10,537v^2 - 11,547v + 6,8284$
Kondisi acuan proses	Untuk : B = 5,2 kG; $Ca_i = 0,004$ M	
Kuat medan (B) (2 - 5,2 kG)	$0.3729B^2 - 0.3872B - 0.9677$	$-1.3911B^2 + 2.0432B + 2.9789$
Kondisi acuan proses	Untuk : v = 0,554 m/s; $Ca_i = 0,004$ M	
Konsentrasi (Ca_i) (0,002 - 0,005 M)	$-0,0019Ca_i^2 - 0,0452Ca_i - 0,8575$	$0,0092Ca_i^2 + 0,1907Ca_i + 2,7547$
Kondisi acuan proses	Untuk : B = 5,2 kG; v = 0,554 m/s	



Gambar 2. Kurva $[Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]$ hasil simulasi dan data percobaan pada berbagai kecepatan alir larutan untuk kondisi kuat medan B: 0,52 T dan konsentrasi awal Ca_i : 0,004 M.

Hasil Simulasi dan Pembahasan

Tabel 1 menunjukkan nilai a dan b hasil regresi untuk menghitung harga K_2 pada Persamaan (15) untuk setiap variabel proses dengan rentang data dan kondisi acuan tertentu. Gambar 2. menunjukkan $[Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]$ hasil simulasi dan $[Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]$ data percobaan mendekati garis $[Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]_{data} = [Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]_{simulasi}$. Hal ini menunjukkan hasil simulasi model persamaan laju

presipitasi yang digunakan cukup baik dalam memprediksi presipitasi $CaCO_3$. Hasil ini didukung oleh hasil analisis harga koefisien korelasi (R^2) yang didapat dari regresi data kurva $\ln(K_2)$ fungsi kecepatan alir untuk sampel termagnetisasi yang bernilai 0,99. Gambar 2 menunjukkan kenaikan laju alir akan menurunkan harga $[Ca^{2+}/Ca_i^{2+}]$ yang berarti jumlah presipitasi $CaCO_3$ yang terjadi bertambah dengan meningkatnya laju alir.

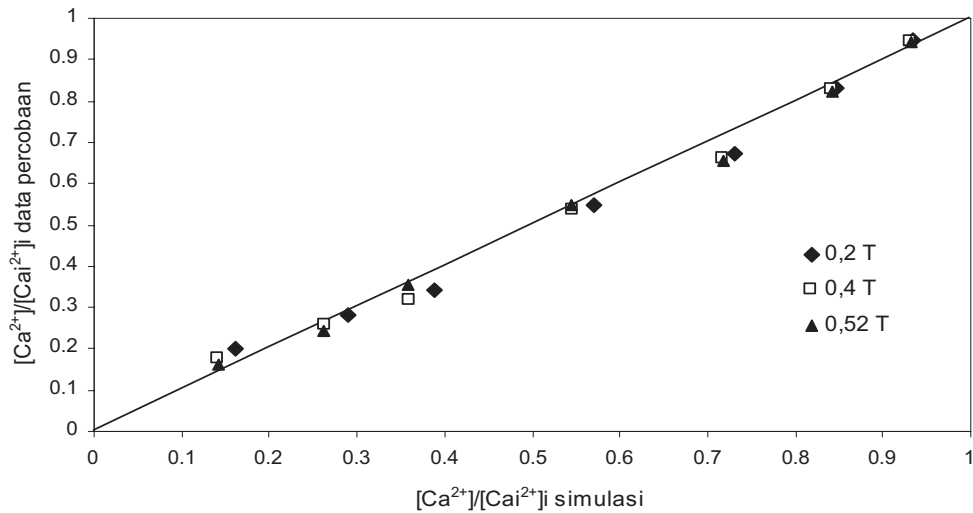
Persen penyimpangan rata-rata (% D_{AV}) pada variabel laju alir ditunjukkan pada tabel 2. Terlihat bahwa peningkatan laju alir menyebabkan penyimpangan antara data simulasi dan data percobaan bertambah terutama pada laju alir 0,792 m/s. Hal ini dapat disebabkan pola aliran sudah bersifat turbulen sehingga model persamaan yang ada menjadi kurang efektif dalam menghitung presipitasi CaCO_3 yang terjadi.

Tabel 2. Persen penyimpangan rata-rata pada variabel laju alir

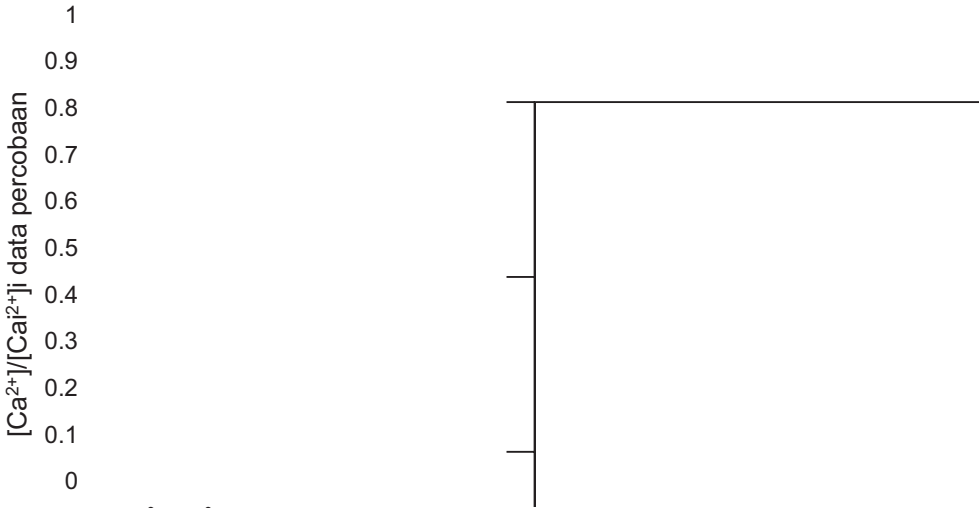
Laju alir	% D_{AV}
0,262 m/s	4,33 %
0,554 m/s	4,89 %
0,792 m/s	7,46 %

Gambar 3 menunjukkan $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]$ hasil simulasi dan $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]$ data percobaan mendekati garis $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]_{\text{data}} = [\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]_{\text{simulasi}}$. Hal ini menunjukkan hasil simulasi model persamaan laju presipitasi yang digunakan cukup baik dalam memprediksi presipitasi CaCO_3 .

Hasil ini didukung oleh hasil analisis harga koefisien korelasi (R^2) yang didapat dari regresi data kurva $\ln(K_2)$ fungsi kuat medan yang bernilai 0,98 – 0,99. Gambar 3 menunjukkan kenaikan kuat medan akan menurunkan harga $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]$ yang berarti jumlah presipitasi CaCO_3 yang terjadi bertambah dengan meningkatnya kuat medan magnet.



Gambar 3. Kurva $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]$ hasil simulasi dan data percobaan pada berbagai kuat medan untuk kondisi laju alir $v = 0,554$ m/s dan konsentrasi awal $\text{Ca}_i : 0,004$ M.



Gambar 4. Kurva $[\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}_i^{2+}]$ hasil simulasi dan data percobaan pada berbagai kuat medan untuk kondisi laju alir $v = 0,554$ m/s dan kuat medan 0,52 T.

Persen penyimpangan rata-rata (% D_{AV}) pada variabel kuat medan ditunjukkan pada tabel 3. Terlihat bahwa peningkatan kuat medan menurunkan % D_{AV} . Tingginya harga % D_{AV} pada kuat medan 0,2 dan 0,4 T dapat disebabkan Penggunaan persamaan 14 untuk menentukan $k_0 B^m$ kurang akurat jika diterapkan pada harga kuat medan rendah (dibawah 0,5 T).

Tabel 3. Persen penyimpangan rata-rata pada variabel kuat medan

Laju alir	% D_{AV}
0,2 Tesla	7,88 %
0,4 Tesla	7,34 %
0,52 Tesla	4,85 %

Gambar 4 menunjukkan $[Ca^{2+}/Ca^{2+}_i]$ hasil simulasi dan $[Ca^{2+}/Ca^{2+}_i]$ data percobaan mendekati garis $[Ca^{2+}/Ca^{2+}_i]_{data} = [Ca^{2+}/Ca^{2+}_i]_{simulasi}$. Hal ini menunjukkan hasil simulasi model persamaan laju presipitasi yang digunakan cukup baik dalam memprediksi presipitasi $CaCO_3$.

Hasil ini didukung oleh hasil analisis harga koefisien korelasi (R^2) yang didapat dari regresi data kurva $\ln(K_2)$ fungsi kuat medan yang bernilai 0,99. Gambar 4 menunjukkan kenaikan konsentrasi awal Ca_i akan menurunkan harga $[Ca^{2+}/Ca^{2+}_i]$ yang berarti jumlah presipitasi $CaCO_3$ yang terjadi bertambah dengan meningkatnya konsentrasi awal Ca pada air sadah.

Tabel 4. Persen penyimpangan rata-rata pada variabel konsentrasi awal

Konsentrasi awal Ca_i	% D_{AV}
200 ppm	5,06
400 ppm	4,45
500 ppm	4,36

Persen penyimpangan rata-rata (% D_{AV}) pada variabel konsentrasi awal Ca_i ditunjukkan pada tabel 4. Terlihat bahwa peningkatan konsentrasi awal menurunkan % D_{AV} meskipun dengan jumlah yang relatif kecil.

4. Kesimpulan

Pengembangan model persamaan matematika untuk presipitasi $CaCO_3$ dengan pendekatan semi empiris menunjukkan hasil yang cukup baik. Hal ini ditunjukkan dari hasil simulasi yang memiliki kesesuaian dengan data percobaan.

Harga persen penyimpangan rata-rata yang diperoleh relatif kecil yaitu kurang dari 8 %. Penyimpangan rata-rata terbesar terjadi pada kuat

medan 0,2 T sebesar 7,88 %, dan pada laju alir 0,792 m/s sebesar 7,46 %.

Hasil simulasi menunjukkan kenaikan laju alir, kuat medan, dan konsentrasi awal larutan akan menaikkan jumlah $CaCO_3$ yang terpresipitasi.

5. Daftar Acuan

- Fathi, A., tili M, Gabrielli, C., Maurin, G., Ben Amor, M, Effect of Magnetic Water Treatment on Homogeneous Precipitation of Calcium Carbonate. *Water Res.* (2006) .40, 1941-1950.
- Gabrielli C., Jauhari R. dan Keddah M., "Magnetic Water Treatment for Scale Prevention," *Wat. Res* (2001), hal. 3249–3259.
- Kney A.D.,Parsons. 2006. Spectrophotometer-Based Study of Magnetic Water Treatment: Assessment of Ionic vs Surface Mechanisms. *Water Research*, (40) : 517-524.
- Saksono N, 2006 Magnetisasi Air Sadah untuk Pencegahan Pembentukan Kerak, *Jurnal Teknologi Desember No 4 Tahun XX*
- Saksono N, Achmad Fauzie, Setijo Bismo, and Rockmijati W S. Effect of Magnetic Field on Calcium Carbonate Precipitation in Static and Dynamic Fluid Systems. 14th Regional Symposium of Chemical Engineering 2007.
- Saksono N., 2008, Pengaruh Medan Magnet pada Presipitasi $CaCO_3$ dalam Air Sadah. Disertasi Doktor, Universitas Indonesia.